

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10298292
PUBLICATION DATE : 10-11-98

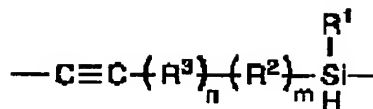
APPLICATION DATE : 24-04-97
APPLICATION NUMBER : 09107771

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : ITO MASAYOSHI;

INT.CL. : C08G 77/60 C08G 77/20 C08L 83/07

TITLE : FUNCTIONALLY GRADED MATERIAL
AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon-containing functionally graded material excellent in heat resistance, combustion resistance and mechanical properties.

SOLUTION: A silicon-containing polymer compound having repeating unit represented by the formula (R^1 is H, an alkyl, an alkenyl, an alkynyl or an aromatic group; R^2 is an alkylene, an alkenylene, an alkynylene or a divalent aromatic group; and R^3 is an alkylene, an alkenylene, an alkynylene or a divalent aromatic group) and/or a cured product thereof are treated at 200-3,500°C in an inert gas or a vacuum or heat-treated at 5-1,000°C in a gaseous atmosphere containing 1-50% oxygen.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298292

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 77/60

C 0 8 G 77/60

77/20

77/20

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/07

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-107771

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 石川 淳一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

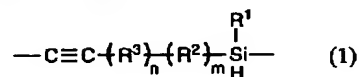
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 傾斜材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱、耐燃焼性および力学特性に優れたケイ素を含む傾斜材料を提供する。

【解決手段】 一般式(1)

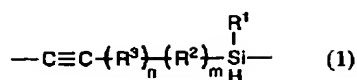


(式中、R¹は水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族基、R²はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の芳香族基、R³はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の芳香族基である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200～3500℃で処理するか、または酸素を1～50%含むガス雰囲気中、50～1000℃で熱処理することにより得られる、ケイ素を含む傾斜材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200～3500℃で処理することにより得られる、ケイ素を含む傾斜材料。

【請求項2】 一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200～3500℃で処理することとを特徴とする請求項1記載のケイ素を含む傾斜材料の製造方法。

【請求項3】 一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族

基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1～50%含むガス雰囲気中、50～1000℃で処理することにより得られる、ケイ素を含む傾斜材料。

【請求項4】 一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1～50%含むガス雰囲気中、50～1000℃で処理することにより得られる、材料の表面層から1～10000μmの範囲に酸素を含有するケイ素を含む傾斜材料。

【請求項5】 一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スル

イド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。 m 、 n は0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1~50%含むガス雰囲気中、50~1000℃で処理することを特徴とする請求項3または4記載のケイ素を含む傾斜材料の製造方法。

【請求項6】 硬化物が、一般式(1) (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。 m 、 n は0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物を、不活性ガス中または減圧下、50~700℃で熱処理して得られたものである請求項2または5記載の方法。

【請求項7】 硬化物が、一般式(1) (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。 m 、 n は0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物を、遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤の存在下で反応させることによって得られたものである請求項2または5記載の方法。

【請求項8】 遷移金属または遷移金属錯体の中の金属

が第8族、第9族または第10族の遷移金属である請求項7記載の方法。

【請求項9】 ラジカル開始剤がアゾビスイソブチロニトリルである請求項7記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱、耐燃焼材料として有用なケイ素を含む傾斜材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、材料中の組成、組織等を連続的に変化させることによってより優れた機能を持つ材料(傾斜機能材料)の研究がますます盛んになっている(例えば、セラミックス、Vol. 29, 179-181(1994)等)。しかしながらこれまでに開発された耐熱性を有する傾斜材料は主に金属とセラミックスからなるもので、有機高分子材料に比べて成形性に劣る。一方、有機高分子からなる傾斜機能材料として、スチレンとブタジエンのブロック共重合体があるが、熱的には非常に弱い。またこれらの傾斜機能材料はいずれも複数の成分からなり、製造が複雑である。単一成分から傾斜機能材料を製造する技術は開発されていない。

【0003】本発明者らは先に分子内にSi-H結合とC≡C結合を有する含ケイ素高分子化合物が、耐熱性にすぐれており、セラミックス収率が非常に高いことを提案した(特開平7-102069)。しかし該ポリマーは耐熱性、弾性率にはすぐれているものの、もろく、力学強度が小さいという問題があった。

【0004】

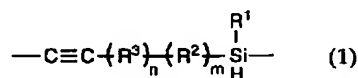
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、Si-H結合とC≡C結合を有する含ケイ素高分子化合物、または該含ケイ素高分子化合物を不活性ガス中、または減圧下、50~700℃で熱処理するか、または遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤の存在下で反応させることによって得られた硬化物から、目的とする高い耐熱、耐燃焼性と力学強度を有するケイ素を含む傾斜材料を製造することを課題とし、これにむかって鋭意努力し、本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)(化2)

【0006】

【化2】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニ

レン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R¹は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200~3500℃で処理することにより得られる、ケイ素を含む傾斜材料を提供するものである。

【0007】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200~3500℃で処理することの特徴とするケイ素を含む傾斜材料の製造方法である。

【0008】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を

通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物を、不活性ガス中または減圧下、50~700℃で熱処理して得られた硬化物を、更に、不活性ガス中または減圧下、200~3500℃で処理することの特徴とするケイ素を含む傾斜材料の製造方法である。

【0009】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物を、遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤の存在下で反応させることによって得られた硬化物を、更に、不活性ガス中または減圧下、200~3500℃で処理することの特徴とするケイ素を含む傾斜材料の製造方法である。

【0010】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1~50%含むガス雰囲気中、50~1000℃で処理することにより得られる、ケイ素を含む傾斜

材料を提供するものである。

【0011】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1~50%含むガス雰囲気中、50~1000℃で処理することにより得られる、材料の表面層から1~10000μmの範囲に酸素を含有するケイ素を含む傾斜材料を提供するものである。

【0012】また本発明は、一般式(1) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R²は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、R³は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、R¹、R²、R³の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。m、nは0または1である。)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1~50%含むガス雰囲気中、50~1000℃で処理することを特徴とするケイ素を含む傾斜材料の製造方法である。

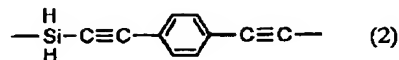
【0013】

【発明の実施の形態】本発明における一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物とは、繰り返し単位中に少なくとも1個のSi-H結合と、少なくとも1個のC≡C結合を有するものであって、この繰り返し部分が少なくとも全高分子の1/3以

上を占める。具体的には、繰り返し単位が構造式(2) (化3)

【0014】

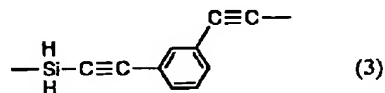
【化3】



、構造式(3) (化4)

【0015】

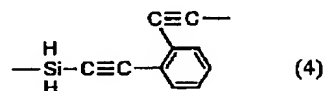
【化4】



、構造式(4) (化5)

【0016】

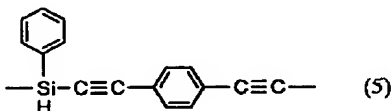
【化5】



、構造式(5) (化6)

【0017】

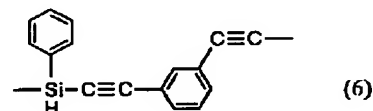
【化6】



、構造式(6) (化7)

【0018】

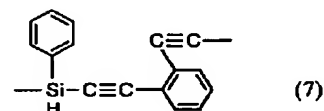
【化7】



、構造式(7) (化8)

【0019】

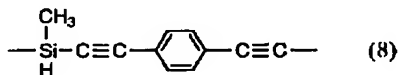
【化8】



、構造式(8) (化9)

【0020】

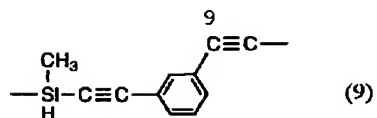
【化9】



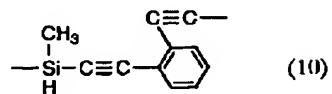
、構造式(9) (化10)

【0021】

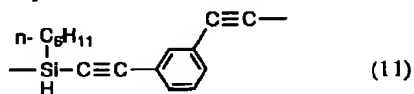
【化10】



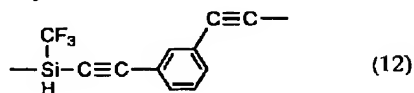
、構造式(10)(化11)
 【0022】
 【化11】



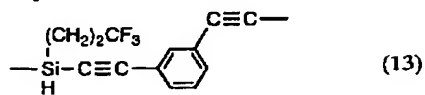
、構造式(11)(化12)
 【0023】
 【化12】



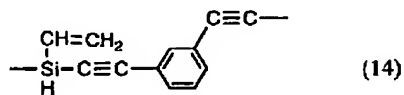
、構造式(12)(化13)
 【0024】
 【化13】



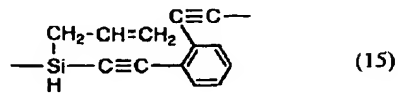
、構造式(13)(化14)
 【0025】
 【化14】



、構造式(14)(化15)
 【0026】
 【化15】



、構造式(15)(化16)
 【0027】
 【化16】

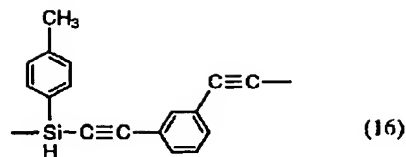


、構造式(16)(化17)
 【0028】
 【化17】

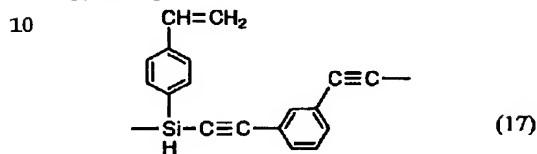
(6)

特開平10-298292

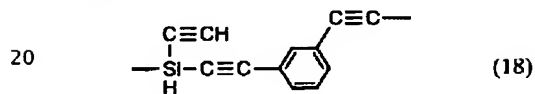
10



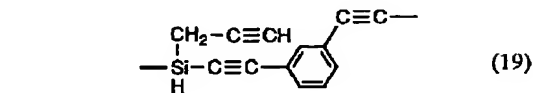
、構造式(17)(化18)
 【0029】
 【化18】



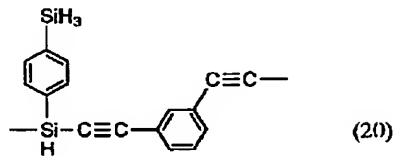
、構造式(18)(化19)
 【0030】
 【化19】



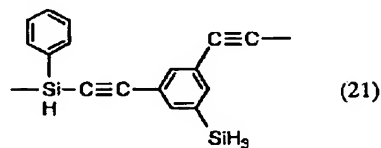
、構造式(19)(化20)
 【0031】
 【化20】



30、構造式(20)(化21)
 【0032】
 【化21】



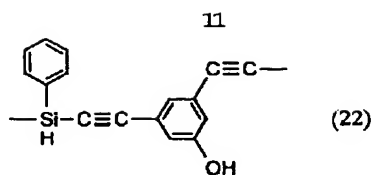
、構造式(21)(化22)
 40【0033】
 【化22】



、構造式(22)(化23)
 【0034】
 50【化23】

(7)

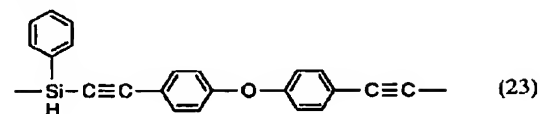
特開平10-298292



、構造式(23)(化24)

【0035】

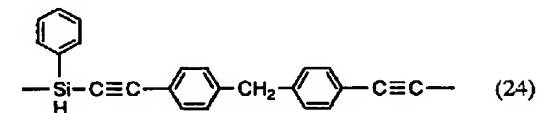
【化24】



、構造式(24)(化25)

【0036】

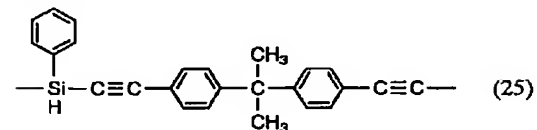
【化25】



、構造式(25)(化26)

【0037】

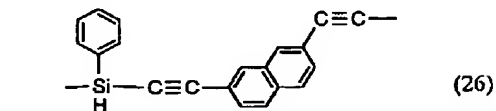
【化26】



、構造式(26)(化27)

【0038】

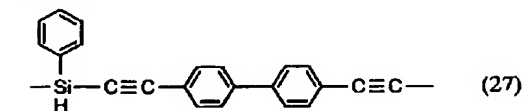
【化27】



、構造式(27)(化28)

【0039】

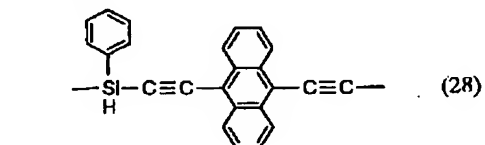
【化28】



、構造式(28)(化29)

【0040】

【化29】

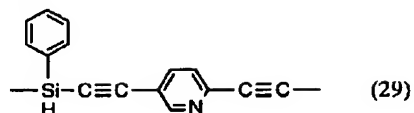


12

、構造式(29)(化30)

【0041】

【化30】

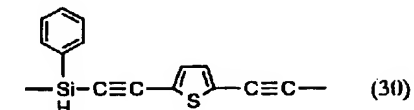


、構造式(30)(化31)

【0042】

【化31】

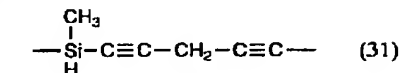
10



、構造式(31)(化32)

【0043】

【化32】

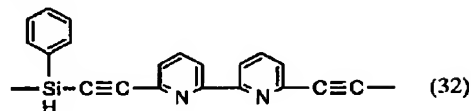


20

、構造式(32)(化33)

【0044】

【化33】

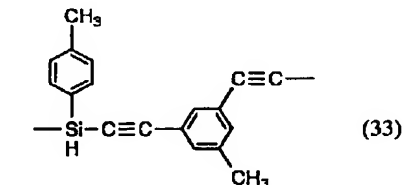


、構造式(33)(化34)

【0045】

【化34】

30

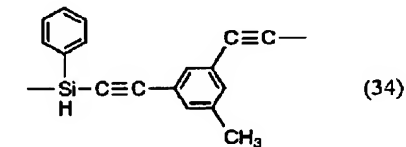


、構造式(34)(化35)

【0046】

【化35】

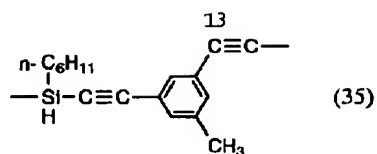
40



、構造式(35)(化36)

【0047】

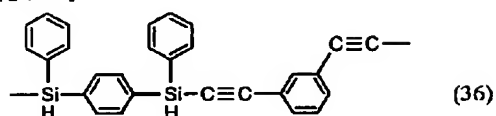
【化36】



、構造式 (36) (化37)

[0048]

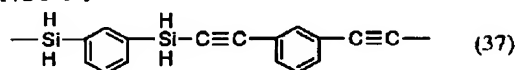
[化37]



、構造式 (37) (化38)

[0049]

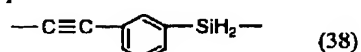
[化38]



、構造式 (38) (化39)

[0050]

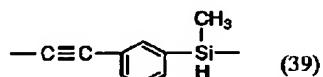
[化39]



、構造式 (39) (化40)

[0051]

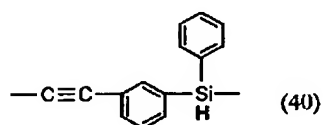
[化40]



、構造式 (40) (化41)

[0052]

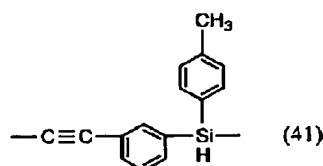
[化41]



、構造式 (41) (化42)

[0053]

[化42]



、構造式 (42) (化43)

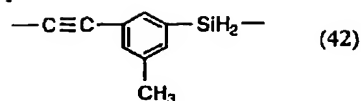
(8)

特開平10-298292

14

[0054]

[化43]



、構造式 (43) (化44)

[0055]

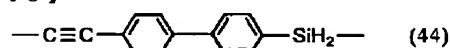
[化44]



、構造式 (44) (化45)

[0056]

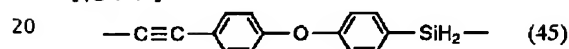
[化45]



、構造式 (45) (化46)

[0057]

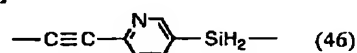
[化46]



、構造式 (46) (化47)

[0058]

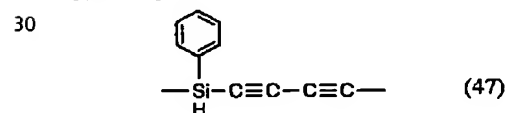
[化47]



、構造式 (47) (化48)

[0059]

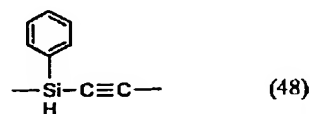
[化48]



、または構造式 (48) (化49)

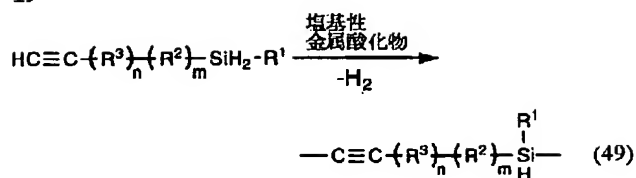
[0060]

[化49]



40

で表されるものなどが挙げられる。重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは500~1000000、より好ましくは500~500000である。形態は液状または固体状である。これらの含ケイ素高分子化合物の製造方法は、例えば、反応式(49)(化50)[0061][化50]



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が芳香族基と直接または架橋員を通して連結した基、または芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 m 、 n は0または1である。)のような方法を採用できるが、本発明はこれらの製造方法に特に限定されるものではない。

【0062】これらの含ケイ素高分子化合物をそのまま熱処理することによって目的とする傾斜材料を得ることができるが、該含ケイ素高分子化合物の硬化物を熱処理するのが好ましい。

【0063】一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物の硬化物を得るには、熱による硬化、遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤を用いた反応による硬化のような方法を採用できるが、本発明はこれらの製造方法に特に限定されるものではない。

【0064】熱で硬化させる場合は不活性ガス中、または減圧下で行う。本発明でいう不活性ガスとは、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガス類元素の他に、窒素等もその範囲にふくむものである。加熱温度は50～700℃が適切である。加熱時間については特に制限はないが、1分～100時間が適切である。温度や時間は、含ケイ素高分子化合物の種類、形状、形態によって異なる。

【0065】次に遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤を用いた反応による硬化物の製造方法について述べる。本発明は下記の製造法の例のみに限定されるものではない。反応容器内に一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物、および遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤(触媒)および必要に応じて溶媒を仕込む。これらの反応容器への仕込みの順序は特に限定されるものではない。これらを同時に、または原料や遷移金属、遷移金属錯体またはラジカ

ル開始剤(触媒)ないしは両方を反応中に連続してもしくは断続的に反応容器内に供給してもよい。反応容器内は反応前に高純度窒素、高純度アルゴン等の不活性ガスで置換することが好ましい。反応容器を所定の反応温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。目的の化合物は反応液から濾過など通常の方法で容易に分離精製することができる。

【0066】遷移金属としては、周期律表の第8族、第9族または第10族の遷移金属、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等が挙げられる。また、遷移金属錯体としては、周期律表の第8族、第9族または第10族の遷移金属の錯体、例えば、 RhX_3 (式中、 X はハロゲン原子を、 L はホスフィン、ホスフィナイト、ホスフォナイト、またはホスファイトを示す。以下同様)、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $[\text{RhX}(\text{CO})_2]_2$ 、 $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3$ 、 $[\text{RhX}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]_2$ 、 $[\text{RhX}(\text{COD})]_2$ (式中、 COD はシクロオクタジエンを示す。以下同様)、 $[\text{CpRhX}_2]_2$ (式中、 Cp はシクロペンタジエニル基またはペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。以下同様)、 $\text{CpRh}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ 、 RuX_2L_3 、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{L}_3$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 RuL_5 、 $[\text{RuX}_2(\text{CO})_3]_2$ 、 $\text{RuXH}(\text{CO})\text{L}_3$ 、 RuH_2L_4 、 RuH_4L_3 、 $\text{RuX}_2(\text{RCN})\text{L}_2$ (式中、 R はアルキル基、アリール基またはアラールキル基を示す。以下同様)、 $[\text{CpRuX}_2]_2$ 、 $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$ (式中、 COT はシクロオクタテトラエンを示す。以下同様)、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{OsH}_2(\text{CO})\text{L}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{L}_2$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 CoXL_3 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2$ 、 $[\text{IrX}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]_2$ 、 $\text{IrX}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{L}_2$ 、 $[\text{IrX}(\text{COD})]_2$ 、 IrXL_3 、 IrH_3L_2 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{L}_2$ 、 NiL_4 、 NiX_2L_2 、 $\text{PdX}_2(\text{RCN})_2$ 、 PdX_2L_2 、 $\text{PdX}_2(\text{RNC})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOC}(\text{H}_3)_2)_2$ 、 PdL_4 、 $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_3$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{L}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (式中、 dba はジベンジリデンアセトンを示す。以下同様)、 $\text{PtX}_2(\text{RCN})_2$ 、 $\text{PtX}_2(\text{COD})$ 、 PtX_2L_2 、 $[\text{PtX}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]_2$ 、 $\text{Pt}(\text{COD})_2$ 、 PtL_4 、 PtL_3 、 $\text{Pt}(\text{CO})\text{L}_3$ 、 PtHX_2 、 $\text{Pt}(\text{dba})_2$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの触媒は助触媒として触媒の1～10等量の NET_3 、 PPh_3 等の配位子を加えて用いてもよい。例を挙げれば、 $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ に NET_3 を2等量加えて用いる、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ に PPh_3 を2等量加えて用いる等である。また、これらの錯体は単独で、もしくは2種以上の混合物として用いることもできる。

【0067】また、ラジカル開始剤としては、ジ- α -ブチルペルオキシド、クメンペルオキシド、シクロヘキ

サンベルオキシド、メチルエチルケトンベルオキシド、ジクミルベルオキシド、*t*-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシドなど、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、次亜硝酸*t*-ブチル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスアミノプロパン塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、過硫酸アンモン、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素-鉄(II)塩、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム、クメンヒドロベルオキシド-鉄(II)塩、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリンなど、ジイソプロピルベルオキシジカルボナート、ジシクロヘキシルベルオキシジカルボナートなど、過酸化物(過酸化水素、*t*-ブチルヒドロベルオキシドなど)-金属アルキル(トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛など)、酸素-金属アルキル、過酸化アセチルなどがある。好ましくはアゾビスイソブチロニトリルである。

【0068】また、この場合更に助触媒(促進剤)としてジメチルアニリン、CoもしくはMnナフテートなどを用いることができる。また、反応速度をコントロールするために、反応抑制剤としてメルカプタン類、芳香族ニトロ化合物などを同時に用いることができる。

【0069】遷移金属または遷移金属錯体の使用量は一般式(1)で表される繰り返し単位1molに対して0.0001~0.5mol、好ましくは0.001~0.1molである。ラジカル開始剤の使用量は一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物1gに対して0.0001~0.5g、好ましくは0.001~0.1gである。

【0070】溶媒はベンゼンやトルエン等の芳香族系溶剤、シクロヘキサンや正ヘプタン等の飽和炭化水素系溶剤、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤等が有効に用いられる。溶媒の量は一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物1gに対して1~5000ml、好ましくは5~1000mlである。

【0071】反応温度は遷移金属、遷移金属錯体またはラジカル開始剤の種類によって決まるが、-50~50℃、好ましくは-30~200℃である。反応させるときの圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよいが、常圧が好ましい。反応時間は仕込んだ化合物や触媒の量にもよるが1分~100時間、好ましくは10分~50

時間が適当である。

【0072】次にケイ素を含む傾斜材料の製造方法について述べる。本発明にかかわる傾斜材料は上述の含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス中、または減圧下で、200~3500℃、好ましくは1000~3000℃の温度に加熱することによって製造する。昇温速度に制限はないが、例えば0.0001℃/秒~999℃/秒で行うことができ、特定の温度において一定時間加熱後昇温する、特定の温度範囲によって昇温速度を変える、また一つの材料において部分的に加熱温度や加熱時間を変えるなど、目的とする材料物性に応じて種々の加熱する条件を採用できる。

【0073】このようにして得られたケイ素を含む傾斜材料の組成は、表面が低温で処理した場合には該含ケイ素高分子化合物の熱硬化物、高温で処理した場合には炭化ケイ素が炭素中に分散した層、内部が該含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物となっており、その中間は組成が連続的に変化している。

【0074】表面の層の厚さは加熱温度、加熱時間により、任意にコントロールすることが可能である。次に表層部分に酸素を含んだケイ素を含む傾斜材料の製造方法について述べる。本発明にかかわる傾斜材料は上述の含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、酸素を1~50%を含むガス雰囲気中、50~1000℃、好ましくは200~600℃の温度に加熱することによって製造する。加熱時間については特に制限はないが、1分~100時間が適切である。温度や時間は、含ケイ素高分子化合物の硬化物の種類、形状、形態によって異なる。

【0075】このようにして得られたケイ素を含む傾斜材料の組成は、表層部分が酸素を含んだ含ケイ素高分子化合物の硬化物で、内部が該含ケイ素高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物となっている。その中間部分は組成が連続的に変化していて、表面に近い部分ほど酸素含有量が多い。酸素を含む表層部分の厚さは1~10000μm、好ましくは10~1000μmである。酸素濃度、加熱温度、加熱時間により、任意にコントロールすることが可能である。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

特開平5-345825に記載されている方法に従いポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を合成した。10リットルのガラス製反応容器に、Mg(OH)₂を500℃にて3時間排気焼成したMgOを498g、フェニルシランを228g、*m*-ジエチルベンゼンを266g、および溶媒としてベンゼン4リットルを仕込んだ。次にアルゴン雰囲気中にて30

℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間、合計6時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過しMgOを分離除去した。濾過した反応液中の溶媒をポリマーが析出しない程度に減圧留去した後、溶液を8リットルのヘキサン中に注入し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを60℃にて減圧乾燥させ、最終的に319gの淡黄色の粉末を得た(収率65%)。ポリマーの重量平均分子量は6900、数平均分子量は2300であった。またその構造はIR、NMRスペクトルにより確認した。

【0077】得られたポリマー7gをアルミニウム製のボート(1cm×1cm×11cm)に入れ、減圧下(絶対圧、数mmHg)、10℃/分の速度で昇温し、100℃で3時間処理した。さらに10℃/分で昇温し、150℃で2時間加熱処理を行った。その後この固形物をアルゴン雰囲気中にて10℃/分で昇温させながら400℃まで上昇させ、その温度で2時間熱処理した。得られた黒色の成形物を研磨し、大きさ6.86cm×0.97cm×0.22cmの直方体の成形材料を得た。次にこの成形物を真空理工(株)製の赤外線ゴールドイメージ炉(商品名)を用いて、アルゴン中にて100℃/秒で昇温させながら1000℃まで上昇させ、その温度で10分間熱処理した。得られた傾斜材料の大きさは6.83cm×0.96cm×0.21cmでひび割れは存在しなかった。

【0078】この傾斜材料を表面から厚み10μmでスライスし、各切片についてX線回折を測定した。その結果表面付近ではケイ素は炭化ケイ素の形で存在していることがわかった。また炭化ケイ素のピークは表面から内部にいくに従って弱くなり、深さ200μm以上では炭化ケイ素は存在しなくなっていた。日本工業規格JIS K 7201に従い、この傾斜材料の酸素指数を測定したところ63であった。この値はポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を400℃で硬化させた材料の酸素指数42と比較すると大きく、本発明における傾斜材料が耐熱性および耐燃焼性に極めて優れていることを示している。また、日本工業規格JIS K 7055に従い、この傾斜材料の曲げ破壊強度を測定したところ25℃で76MPaであった。この値はポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を400℃で硬化させた材料の曲げ破壊強度9.6MPaと比較すると大きく、本発明における傾斜材料が力学的にも優れていることを示している。

【0079】実施例2

ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)7gをアルミニウム製のボート(1cm×1cm×11cm)に入れ、減圧下(絶対圧、数mmHg)、10℃/分の速度で昇温し、100℃で3時間処理した。さらに10℃/分で昇温し、150℃で2時間加熱処理を行った。この成形物を研磨し、大きさ7.10cm×0.98cm×0.20cmの直方体の成形材料を得た。次にこの成形物を空気中にて10℃/分で400℃まで昇温させ、さらに400℃で2時間熱処理した。得られた傾斜材料の大きさは7.00cm×0.97cm×0.20cmでひび割れは存在しなかった。

【0080】この傾斜材料をエポキシ樹脂に包埋、切断し、X線マイクロアナライザーで材料の表面から150μm走査しO-Kαの強度を測定した。その結果を図1に示した。これより表面層で酸素の濃度が高く、表面から20μmまで徐々に酸素濃度が減少し、酸素を含まない層になることがわかった。日本工業規格JIS K 7201に従い、この傾斜材料の酸素指数を測定したところ46であった。この値はポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を400℃で硬化させた材料の酸素指数42と比較すると大きく、本発明における傾斜材料が耐熱性および耐燃焼性に優れていることを示している。また、日本工業規格JIS K 7055に従い、この傾斜材料の曲げ破壊強度を測定したところ25℃で42MPaであった。この値はポリ(フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)を400℃で硬化させた材料の曲げ破壊強度9.6MPaと比較すると大きく、本発明における傾斜材料が力学的にも優れていることを示している。

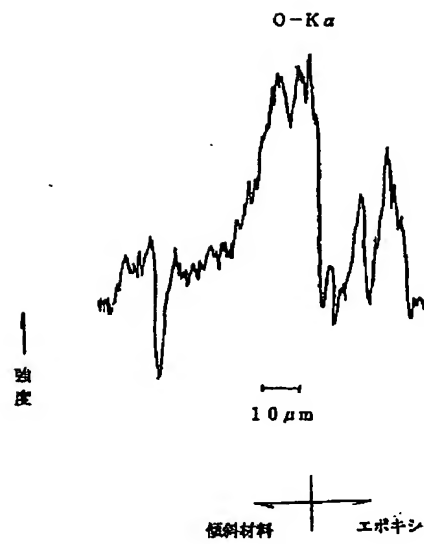
【0081】

【発明の効果】繰り返し単位中に少なくとも1個のSi-H結合と、少なくとも1個のC≡C結合を有する高分子化合物および/または該含ケイ素高分子化合物の硬化物を、不活性ガス中または減圧下、200~3500℃で熱処理するか、または酸素を1~50%含むガス雰囲気中、50~1000℃で熱処理することにより、耐熱、耐燃焼性および力学特性にすぐれたケイ素を含む傾斜材料を提供することができ、またその製造方法を確立した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られた傾斜材料のX線マイクロアナライザーの測定結果である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正義
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内